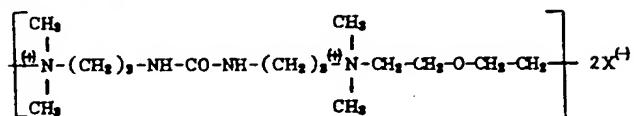


スルフェート-、ホスフェート-又はアセテート-アニオンである。)

なる単位を有する水溶性ホモ-及びコポリマー。

(B2) セルロースエーテル——その無水グルコース単位はエーテル酸素を介して結合する、第四級アンモニウム基を有する置換基1-3個を有する——。

(B3) 一般式



(式中 X^{H} は上述の意味を有する。)

なる単位を有するポリマーの第四級尿素誘導体より成る群から選ばれた(B3)ポリマーの第四級アンモニウム化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の液状調製物。

3) ジカルボン酸として5(6)-カルボキシ-4-ヘキシル-2-シクロヘキサン-1-オク

髪の毛髪化粧性質の改良のために、特にコンデショニング効果を同時に得るために水溶性カチオンポリマーの添加と共に供給するも公知である。

しかし石けん及びカチオンポリマーを有する酸化染毛剤用液状調製物の製造は困難である。というのはこの様な調製物が不均一になる及び場合によつては渾濁、分離及び沈降化傾向にあり、ヘアコンディショニング効果がカチオンポリマーと石けんとの相互作用によつて徐々に失われるからである。

一方では液状、水性又は水性-アルコール性石けん溶液を基体とする酸化染毛剤-調製物が極めて所望されている。というのは酸化剤の水性溶液の添加後これは毛髪に使用した場合付着する濃厚液状ないしゲル状染色調製物を形成するからである。したがつて石けん及びカチオンポリマーをこの様な染毛剤-ベース中に混合することができる適する形態を見い出す課題が生じる。

タン酸を含有する特許請求の範囲第1項または第2項記載の液状調製物。

4) C-原子数1~4の低級アルコール及び/又はC原子数2~6のグリコールを全体で10~30重量%の量で含有する特許請求の範囲第1項から第3項までのうちのいずれか一つに記載の液状調製物。

3. 発明の詳細な説明

本発明の対象は酸化染毛剤用液状調製物に関する。この様な調製物は毛髪染料前駆体と毛髪上の使用に適する化粧用担体とから成る。担体として油中水型クリーム状エマルジョンあるいは水性又は水性-アルコール性石けん溶液を使用するのが有利である。

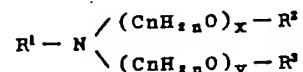
液状、水性又は水性-アルコール性石けん溶液を基体とするこの様な酸化染毛剤ベースは酸化染料の顔色に必要な酸化剤の水性溶液の添加後、濃厚液状又はゲル状のすぐそのまま使用できる染毛調製物を形成しうる所望の性質を示す。

染毛剤-調製物をこれを用いて処理された毛

本発明者は尿素-前駆体並びに(A)C原子数12-22の脂肪族5-30重量%を水溶性石けんの形で及び(B)分子量1000-3000000を有する水溶性カチオンポリマー0.5-1.0重量%を含有する水性又は水性-アルコール性担体から成る、酸化染毛剤用液状調製物が次の場合に均一かつ貯蔵安定であることを見い出した。すなわち

(C) C原子数9-44の脂肪族又は脂環式ジカルボン酸を水溶性塩の形で及び/又は

(D) 一般式



(式中 R^1 は C 原子数 8-22 のアルキル基、 R^2 及び R^3 は相互に無関係に水素原子又は式 $\text{R}^4-\text{COO}-$ なるアシル基を示し、 R^4 は C_1-C_{21} アルキル基であり、 y は 2 又は 3、 x 及び y は 0 又は 1-5 の数であり、但し合計 ($\text{x}+\text{y}$) は 2-6 であることができる。)

なるアミンより成る群から選ばれた化合物 1 又は数種 5 - 30 重量%を有する添加物を含有する。

前記構造のジカルボン酸及び/又はアミンの添加によつて石けん及びカチオンポリマーから成るそれ自体公知の水性系を驚くほど安定化し、カチオンポリマーのコンディショニング性質が得られる。

石けん(A)の形成のために好ましくは 20℃で液状である脂肪酸が適當であり、たとえば不飽和線状脂肪酸、たとえばオレイン酸、リノール酸、パルミトオレイン酸、エルカ酸又はこの脂肪酸相互の及びこれと C 原子数 12 - 22 の飽和線状脂肪酸の比較的少量との液状混合物である。その他の好ましい適する液状脂肪酸は分枝状脂肪酸、たとえば 2-ヘキシル-デカン酸、2-オクチル-ドデカン酸又はイソステアリン酸である。

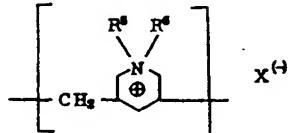
脂肪酸を水溶性石けんに変えるために、水酸化アルカリ及び炭酸アルカリ、アンモニア並び

にアルカノール基が C 原子数 2 - 4 のモノ-, ジー及びトリアルカノールアミンが適當である。アンモニウム-, モノ-, ジー及びトリエタノールアンモニウム-石けんの形のオレイン酸が好ましく適する。

水溶性カチオンポリマー(1)として原則的に分子量範囲 1000 ~ 500000 のすべてのポリマーが挙げられる。これはポリマー鎖に遊離の又はアルキル置換されたアミノ基又は第四級アンモニウム基を含有する又はポリマー鎖に直接又は中間構成部分を介して結合する第一、第二又は第三アミノ基又は第四級アミノ基を有する。これらのアミノ基又は第四級アンモニウム基は 5 - 又は 6 - 真環系、たとえばモルホリン-、ピペリジン-、ピペラジン-又はイミダゾール-環系の構成部分であつてもよい。この様な水溶性カチオンポリマーに関する多くの例はたとえばドイツ特許出願公開第 2811010 号明細書中に詳述されている。更に多数のその他の水溶性カチオンポリマーは文献上公知である。

る。

(B1) 一般式

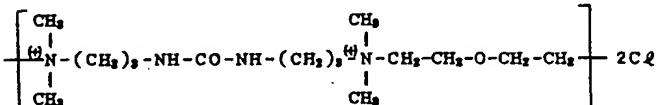


(式中 R⁶ 及び R⁷ は C 原子数 1 - 4 のアルキル基又は C 原子数 2 - 4 のヒドロキシアルキル基であり、X⁴⁺ はクロリド-、プロミド-、ヒドロジエンスルフェート-、メトスルフェート-、ホスフェート- 又はアセテート-アニオンである。)

なる単位を有する水溶性ホモ- 及びコポリマーが好ましく適する。この種のカチオンポリマーに対する例はたとえば市販化合物メルクアート (Mexquat[®]) 100 及びメルクアート (Mexquat[®]) 550 (クオターニウム 41) である。このポリマーの製造はたとえばドイツ特許出願公開第 2109081 号明細書から公知である。

その他の好ましい適するカチオンポリマーはセルロースエーテル (B2) であり、その無水グルコース単位はエーテル酸素を介して結合する、第四級アンモニウム基を有する置換基 1 - 3 個を有する。この様なポリマーはたとえばドイツ特許出願公開第 1593657 号明細書から公知である。この構造の市販化合物はたとえばポリマー JR[®] 400 である。

第四級ポリマー尿素誘導体 —— たとえばこれは米国特許第 4,157,388 号明細書から公知である —— が好ましく適する。このタイプの市販化合物はミラポール (Mirapol[®]) A15 である。これは一般式



なる構造単位から成る。この際平均重合度は約 6 である。

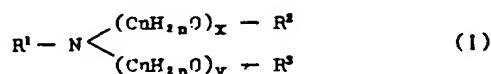
ジカルボン酸(2)として C - 原子数 9 - 14 の

線状又は分枝状、飽和又は不飽和ジカルボン酸、たとえばアセラニン酸、セバシン酸、ブラルシル酸、フェログン酸、アルキル-又はアルケニル基がC-原子数5-40の2-アルキル-及び2-アルケニルコハク酸である。アルキル-及びアルケニルコハク酸は文献上公知の化合物である。無水マレイン酸及びモノオレフィンから成る無水アルケニルコハク酸の製造はたとえば米国特許第2,411,215号明細書から公知である。無水アルケニルコハク酸を二重結合の水素化によつて容易に対応する無水アルキルコハク酸へ変えることができる。

その他の適するジカルボン酸はいわゆる二量体脂肪酸であり、これは一回及び数回不飽和の脂肪酸(たとえばオレイン酸及びリノール酸から成る混合物)の熱による二量化によつてジーアルス・アルダー付加に従つて得られる。この二量体脂肪酸及びその商業的製造はたとえばJ. Am. Oil Chem. Soc. 39 (1962), 第534頁以下に詳述されている。第一に生じる一回不飽和

-, ナトリウム-, カリウム-, アンモニウム-, モノ-, ジ-及び/又はトリエタノールアンモニウム塩又はイソブロバノールアンモニウム塩である。しかし本発明による水性又は水性-アルコール性染毛剤-調製物中に塩の形でジカルボン酸少なくとも5重量%を溶解することを前提とすれば、このジカルボン酸の塩もその他の、無機又は有機塩基と共に使用することができる。

一般式(1)



(式中R¹, R², R³, n, x及びyは前述の意味を有する。)

なるアミンはC-原子数8-22の第一脂肪アミンから(x+y)モルエチレンオキシド又はプロピレンオキシドの付加によつて、たとえばドイツ特許第5,522,68号明細書に従つて得ることができる。エチレンオキシド又はプロピ

二量体脂肪酸は二重結合の接触水素化によつて容易に対応する飽和ジカルボン酸に変えられる。この様な二量体脂肪酸は市販されている。たとえば商品名エムポール(Empol[®])1010(ユニリーバー・エメリー)である。

一回不飽和のカルボン酸、たとえばアクリル-又はメタアクリル酸の不飽和脂肪酸、たとえばウンデシレン酸、オレイン酸、バルミトレン酸、リノール酸又はエルカ酸へのEn-付加も適する。

このタイプの好ましい適する分枝状ジカルボン酸は5(16)-カルボキシ-4-ヘキシル-2-シクロヘキサン-1-オクタン酸である。このジカルボン酸はJ. Am. Oil Chem. Soc. 52 (1975), 第219-224頁中に詳細に記載され、商品名ヴエストバコージアシド(Westvaco-Diacid)1550で市場で入手できる。

本発明により含有される脂肪族及び/又は脂環式ジカルボン酸は染毛剤-調製物中にその水溶性塩の形で存在する。これは一般にリチウム

レンオキシドの脂肪アミンへの付加によつて先ず一般式(1)(式中R¹及びR²は水素原子を示す。)なるアルコキシル化された脂肪アミンが得られる。この生成物は一般式R¹-COOH(式中R¹はC-原子数1-21のアルキル基を示す。)なるカルボン酸で又はこれらのカルボン酸のメチルエステル又は酸クロリドでエステル化して一般式(1)(式中R¹及びR²は式R¹-COO-なるアシル基である。)なる生成物に変えることができる。多数の一般式(1)なる生成物は市場で得られる。3モルエチレンオキシドとC₁₂-C₁₄-脂肪アルコールの付加生成物はたとえばロベノール(Lowenol[®])C-243なる表示で販売される。ビス-(2-ヒドロキシエチル)-大豆アルキルアミドジオレアートはロベノール(Lowenol[®])S-216なる表示で得られる。その他の脂肪アミン-オキシアルキレートはアラフエン(Araphen[®]), ゲナミン(Genamin[®]), マルラジン(Marlazin[®])又はルテンゾル(Lutensol[®])として市場にある。

本発明による染毛剤-調製物は前記担体成分

の他に酸化毛髪染料 - 前駆体を含有する。この様なものとして公知の染料ベース又は顔色化合物及び公知の変性剤又はカップリング化合物を使用する。酸化染料は酸化剤の存在下顔色成分 1 又は数種相互にあるいはカップリング成分 1 又は数種と酸化カップリングして生じる。顔色物質として通常その他の、バラ - 又はオルト位に存在する遊離の又は置換された水酸 - 又はアミノ基を有する第一芳香族アミン、ジアミノビリジン誘導体、ヘテロ環状ヒドラゾン誘導体、4-アミノ-ビラゾロン誘導体又はテトラアミノビリジンを使用する。いわゆるカップリング物質としてたとえばロ-フェニレンジアミン誘導体、フェノール、ナフトール、レゾン誘導体又はビラゾロンを使用する。本発明による染毛剤 - 調製物はこの様な酸化毛髪染料 - 前駆体を 0.5 ~ 5.0 重量%、好ましくは 0.2 ~ 2.0 重量% の量で含有することができる。

その他の助剤として本発明による染毛剤 - 調製物は更に合成のアニオン、非イオン、両性又

は双性イオン界面活性剤を 2.0 重量%までの量で含有することができる。たとえばアルキル基が C - 原子数 12 - 18 の線状アルキルスルフエート、アルキル基が C - 原子数 12 - 16 の及び分子中にグリコールエーテル基 1 - 6 個を有するアルキルポリグリコールエーテルスルフエート、脂肪アルコールポリグリコールエーテル — これは 6 - 2.0 モルエチレンオキシドの C_{10} - C_{18} - 脂肪アルコールへの付加によつて得られる —、6 - 2.0 モルエチレンオキシドのノニル - 又はドデシルフェノールへの付加生成物、脂肪アルキル - ジメチルアミノオキシド、脂肪酸 - モノ - 又は - ジエタノールアミド、N - 脂肪アルキル - ジメチル - グリシン、N - 脂肪アルキルアミノプロピオニ酸及びその他の公知の界面活性物質が適する。

その上本発明による染毛剤 - 調製物は C - 原子数 12 - 22 の脂肪アルコール 0 - 2.0 重量%、たとえばヤシ脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアル

コール、オレイルアルコール又はステアリルアルコールを乳化された形で含有する。合成の分枝状アルコール、たとえば 2 - オクチル - ドデカノール、2 - ヘキシル - デカノール、イソステアリルアルコール、イソヘキサデシルアルコールも適する。

本発明による染毛剤 - 調製物は C - 原子数 1 - 4 の低級アルコール及び / 又は C - 原子数 2 - 6 の低級グリコール、たとえばエタノール、イソプロパノール、ロ - プロパノール、エチレングリコール、1.2 - ブロビレングリコール、メチルグリコール、エチルグリコール、ブチルグリコール、ジエチレングリコール、ジブロビレングリコール又はヘキシレングリコールを含有するのが好ましい。この低級アルコール又はグリコールは調製物中に全体で 1.0 - 3.0 重量% の量で含有するのが好ましい。この低級アルコール及び / 又はポリオールの添加によつて調製物は 2.0 で希薄な液状を保ち、容易に加工処理することができる。次いでほぼ同量の水又

は水性過酸化水素溶液の添加で — たとえばこれは染色の顔色のために使用直前に毛髪上で行われる —、濃厚液状ないしゲル形状のすぐそのままで使用できる染毛調製物が生じる。

上述の成分の他に本発明による染毛剤 - 調製物は更にこの様な酸化染料 - ベース中に酸化染料 - 前駆体の安定化のための通常の添加物を含有する。これは錯体形成剤、たとえばエチレンジアミノテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1 - ヒドロキシ - エタン - 1,1 - ジホスホン酸又はその他のオルガノジホスホン酸をそのアルカリ塩の形で、酸化防止剤、たとえば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ヒドロキノン又はチオグリコール酸の塩又はアスコルビン酸、緩衝塩、たとえば硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム並びに pH - 値 8 - 10 の調整のためのアンモニア又はアルカノールアミンである。

次の例によつて本発明の対象を詳述するが本発明はこれによつて限定されない。

例

次の生成物を例に使用する。

1) 染料溶液：

レゾルシン	0.0825g
p-トルイレンジアミン	0.2607g
p-アミノフェノール	0.0662g
4-クロルレゾルシン	0.0545g
1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)-プロパン-テトラヒドロクロリド	0.0038g
2,4-ジクロル-3-アミノフェノール	0.0470g
アンモニア(濃度、水中で約2.5重量%)	0.4 g
水	全量2.0 g

2) 安定化剤溶液

エチレンジアミン-テトラ酢酸、Na-塩	0.2 g
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0 g
Na ₂ SO ₄	0.3 g
Na-アスコルベート	0.2 g
アンモニア(濃度、水中で約2.5重量%)	0.1g g
水	全量8.0 g

5) Mirapol [®] A-15: [N-(3-(ジメチル(アモニ)プロピル)-N'-(3-(エチレン-オキシエチレンジメチルアモニ)プロピル-)]尿素-ジクロリド]	
4) Lowenol C243: 3モルエチレンオキシドのヤシ脂アルキルアミンへの付加物	
5) Lowenol S216X: ビス(2-ヒドロキシエチル)大豆アルキルアミン-ジオレート	
6) Polymer JR400: カチオン性セルロース誘導体	
酸化染毛剤 - 調製物	
<u>例 1</u>	
アルモニウムオレート(水中で8.5重量%)	7.5 g
脂肪アルコールC ₁₂ -C ₁₄ -2EO-スルフェート、Na-塩 (水中で2.8重量%, Texapon [®] N25)	3.5 g
ノニルフェノールポリグリコールエーテル(9EO)	1.20 g
ラウリルアルコール	6.5 g
1,2-プロピレングリコール	8.0 g
水	15.0 g
安定化剤溶液 ²⁾	8.0 g
染料溶液 ¹⁾	7.0 g
Mirapol [®] A15 ³⁾	3.0 g

Westvaco Diacid 1550	1.00 g
香油	0.2 g
アンモニア(濃度、水中で約2.5重量%)	5.0 g
イソプロパノール	1.00 g
水	全量10.00 g

製造：アンモニウムオレート、脂肪アルコールエーテルスルフェート、ノニルフェノール-ポリグリコールエーテル、ラウリルアルコール及び1,2-プロピレングリコールを水15.0gと共に3.5℃に加熱し、次いで安定化剤溶液、染料溶液、Mirapol[®] A15とWestvaco Diacid[®] 1550とから成る混合物及び芳香物質を順次に添加し、pH-値のアンモニア溶液でpH-値を1.0に調整し、次いでイソプロパノール及び残りの水を加える。

例 2

プロピレングリコール	8.6 g
Lowenol [®] C243 ⁴⁾	8.0 g
イソプロパノール	12.5 g

オレイン酸	8.6 g
Lowenol S-216-X ⁵⁾	21.6 g
モノエタノールアミン	8.0 g
安定化剤溶液 ²⁾	8.0 g
染料溶液 ¹⁾	7.0 g
ポリマー JR [®] 400 ⁶⁾	2.0 g
水	23.0 g
香油	0.2 g
水	全量10.00 g

製造：プロピレングリコール及びLowenol[®] C243を一緒に7.0℃に加熱し、イソプロパノールを加え、更に7.0℃で透明溶液が形成されるまで7.0℃で搅拌する。次いでオレイン酸、Lowenol[®] S216X及びモノエタノールアミンを加える。冷却後、安定化剤溶液、染料溶液、水2.5g中にポリマー JR[®] 400を含有する溶液、香油及び残りの量の水を順次に加え、搅拌する。pH-値をモノエタノールアミンで1.00に調整する。

例1及び2による染毛剤-調製物は低粘性液

体である。使用直前にこれを調製物 1 重量部あたり 6 重量% 過酸化水素 - 溶液 1 重量部と混合する。その際濃厚液状ないしゲル状染料が得られる。

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史